This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

	N.					
		*				
		V.	. *			
		Salah Sa	· •	×		
			• .	- 15		
		, i		ν _{εφ} ε Ε		
3		. 6		, w		
4				*		
d^{m_i}				pro V		

/					<i>v</i> ., , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
90 m	*			. *		
	, v			₩		
	, ,		. *			
		ž.)				22
=,'						(e. f
		•				*
	• · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		* .			
			7/2			Ś
	,					å
			•			
			7 7 7 29 -	**************************************		
	*					
\$ 700 miles			-\ -\ \ .			-
*	· "			- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	¥	3
15 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1)			, ~			
						•
	* 'w	. * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	£		. •	:
						*
					K.	
			. es	•	, 1	
, ad						- 30
				د د د ش		
			* * * * * * * * * * * * * * * * * * *			
•			e j			
					•	
				·		
				,		
					• • • • •	v.
4	4.		* T		i e	•
					1	

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-167807

(43)Date of publication of application: 22.06.2001

(51)Int.CI.

H01M 14/00 H01L 31/04

(21)Application number: 11-348905

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing:

08.12.1999

(71)Applicant: (72)Inventor:

NAKAMURA SHIGERU

(54) PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide photoelectric conversion element having high energy conversion efficiency and a photoelectrochemical cell using the same.

SOLUTION: Semiconductor particle layer disposed on conductive support and adsorbing pigment is processed with a solution containing basic polymer compound and then a photoelectric conversion element and a photoelectrochemical cell are obtained by superposing on counter electrodes with a fused salt electrolyte in between.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's

decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

•			* <u>*</u>	1 0		•	•	
- '		,	** 144	<u>, a</u> ,				
		· .	and the second of the second o					
								*.
								·
								* , *
					* 1.			
•	· X-		4.6.20.21					
	•							•
					· ,			
								Tale 1
							* *	
				0.7				4
								1.
								* - (
			And the second					3
			100					
			10"					
			. ·					
			* o ₁					
• .			*					
			•					

公 被 (A) 開特許 (S) (18) 日本国参群庁 (JP)

特期2001-167807

(11)特許出版公開每号

(P2001-167807A)

(43)公開日 平成13年6月22日(2001.6.22)

テーマコード(多年) P 5F051 5H032 H01M 14/00 H01L 31/04

> H01M 14/00 H01L 31/04

(51) Int.CL.

客空間水 未耐水 崩水項の数6 OL (全28 貝)

(21)出版各号	特置平11-348905	(71) 出版人 000005201	000005201	
			富士写真フイルム株式会社	
(22) (報日日	平成11年12月8日(1999, 12.8)		神奈川県南足柄市中昭210岳地	
		(72) 発明者	中村 茂	
			种条川県南足柄市中招210番地 富士	富士写真
			フイルム株式会社内	
		(74)代理人	(74) 代理人 100073874	
			弁理士 萩野 平 (外4名)	
		F≯-∆(₩	Fターム(参考) 5F051 AA14	
			SHD32 AA06 AS16 BB00 CC16 EE04	E04
			EE16 EE20 HH02	

(54) [発明の名称] 光電変換券子および光電気化学電池

(57) (政約)

【限題】 高いエネルギー変換効率の光電変換案子およ (解決手段) 専団性支持体上に設配された、色素が吸 着された半導体徴粒子層を、<u>塩基性高分子化合物を合有</u> 1.も治液で処理した後に、治阻塩電解質をはさんで、対 伍と即わ合わせることで光電変換業子および光電気化学 びこれを用いた光電気化学電池を提供する。

町治を構成する。

(特許結束の範囲)

た半導体微粒子を含む癌光周、溶阻塩を含む電解質層お よび対極を有する光電変換素子において、色素を吸着し 【翻求項1】 導電性支持体、少なくとも色素を吸着し た半導体徴粒子が、一般式 (1) で扱きれる協語性高分 子化合物を含む液で処理されることを特徴とする米肌を

Ξ

し、Zがピリジル基である場合は、xは100モル%で する基を表す。Eはエチレン性不飽和基を含有する化合 bから誘導される機り返し単位を扱す。 x及びyは各々 懐り返し単位のモル組成比を扱し、xは5モル%以上100 いし4個のアルキル基を表す。Zは、含窒素複素環を有 モル%以下、タイネロモル%以上55モル%以下である。但 [式(1)中、R jは水素原子または炭素原子数か1な

【翻求項3】 前記2で表される基中の含鑑素複素環か イミダゾール環であることを特徴とする精坎坦 1または 殺式 (I)で表される塩基性高分子を吸着してなること 色素を吸着した半導体微粒子が、前配一 を特徴とする、額求項1配載の光電変換素子。 [都來項2]

はない。〕

【翻求項4】 前記半導体微粒子を更に2官能以上の求 電子性架構剤を含む液で処理することを特徴とする間求 頃1~3のいずれかに記載の光電変換案子。

2 記載の光電変換案子。

【翻求項5】 2目能性以上の求電子性架構剤が、臭化 段エステル化合物から選ばれる請求項4記載の光電変換 アルキル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン

【胡求頃6】 胡求頃1~5のいずれかの光電変換素子 を用いた光電気化学電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

= [発明の属する技術分野] 本発明は色素により増感され た半導体徴粒子を用いた光電変換素子に関する。さらに は、これを用いた光電気化学電池に関する。

[0002]

【従来の技術】現在、太陽光発電は単結晶シリコン太陽 **太郎和治、アルル化カドミウムやセワン化インジウム館** 等の化合物太陽電池の改良が、実用化の主力技術となっ **ており、太陽光エネルギー変換効率として 10 %近い発 虹効率が得られている。しかし、将来に向けてこれらを** 普及させる上では、森材製造にかかるエネルギーコスト **電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン**

いう問題があった。こうした状況の中で、Nature (知35 3巻、第737~740頁、1991年)および米国特許4927721号 **して エネルギー ペイパックタイム が扱い 母の 四題 点を 呪** 限する必要がある。このため、低価格化を目指し、大面 債化も容易な有機材料をシリコンい替わる極光材料とし エネルギー変換効率が1%以下と低く、耐久性も思いと 等に、色素によって増感された半導体徴粒子を用いた光 **町変換素子および太陽電池、ならびにこの作製に必要な** て用いた太陽和池がこれまでに多く投棄されてきたが、 材料および製造技術が開示された。提案された電池は、

ルテニウム錯体によって分光増感された二酸化チタン多 孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方 式の第一の利点は二酸化チタン等の安価な酸化物半導体 を高純度まで精製する必要なしに用いることができるた め、安価な光電変換素子として提供できる点であり、第 二には用いられる色素の吸収がブロードであり、広い町 机光の波長域にわたって太陽光を電気に変換できること る。しかしながら太陽電池として奥用化するには、更な る変換効率の向上が留まれており、この為には発生配流 [0003]<u>開放電圧を増加させる為に、</u>電解液にtー であり、第三にはエネルギー安役効率が高いことであ の増大とともに、明放電圧の増加が超まれている。 =

ンを含む溶液で色素吸和低板をあらかじめ処理した後に ジンを含む治液で色素吸着電極を処理した場合でも、や はり長期使用での効果の喪失がおこる。またtープチル アリシン以外にポリー4ーアニケアリシンの格徴も包装 ブチルビリジンで伴られるほどの関放配圧の増加は得ら れず、フィルファクターの低下により奥賀的な変換率の ブチルピリジンを添加すること、また t ーブチルピリジ る。しかしながら、揮発性を改良した電解質に レーブチ ルビリジン等の低分子化合物を浴加しても、長期使用で の揮発による効果の喪失が起こり、またもープチルピリ 吸着低格を処理することも知られている、しかし、tー **転池を組み立てることが右効であることは知られてい** 増加は遊成されていない。

ルギー変換効率に優れた色素増感光電変換素子および光 **電気化学電池を提供することである。本発明のさらに詳** 細な目標は、不揮発性の常温溶阻塩から成る電解質を用 いた色素増格光電変換素子および光電気化学電池におい て、四枚和圧を増加させる手段を提供すること、特に長 期使用によっても開放電圧の増加が維持できる手段を提 [発明が解決しようとする課題] 本発明の目的は、エネ (0004)

特定する下記の専項およびその好ましい態様により遠成 【瞑題を解決するための手段】本発明の瞑題は本発明を (0000) された。

供することに有る。

(1) 専電性支持体、少なくとも色素を吸着した半導 体徴粒子を含む癌光層、溶脱塩を含む電解質層および対

が商く製品化への環境負荷が大きいこと、ユーザーにと ロ

8

[0000] (fb 2)

$$\begin{array}{ccc}
R_1 \\
+ \left(cH_2 - \frac{1}{c}\right)_{A} + \left(\varepsilon_{-}\right)_{F} \\
\end{array} (1)$$

複素環を有する基を表す。 Eはエチレン性不飽和基を含 である。但し、Zがビリジル基である場合は、xは10 子数が1ないし4個のアルキル基を表す。2は、含窒素 有する化合物から誘導される繰り返し単位を表す。×及 ル絮以上100モル%以下、yは0モル%以上55モル%以下 •【0007】式(I)中、R |は水素原子または炭素原 びyは各々機り返し単位のモル組成比を表し、xは5モ 0モル%ではない。

- (2) 色素を吸摺した半導体徴粒子が、一般式(1) 19 で扱される塩基性高分子を吸着してなることを特徴とす る、上記(1)項記載の光電変換案子。
 - ル環である、前記(1)項または(2)項に記載の光電 (3) Zで扱される基中の合盤案複素項がイミダゾー 变模素子。
- (4) 前項(1)~(3)において、半導体徴粒子を 更に2 官能以上の求電子性架構剤を含む液で処理するこ とを特徴とする光電変換素子。
- ル化合物、ヨウ化アルキル化合物およびスルホン酸エス 14 (5) 2官能性以上の水電子性架構剤が、臭化アルキ テル化合物から選ばれる前記(4)項に記載の光電変換
- (6) 短記(1)から(5)頃に記載のいずれかの光 **電変換案子を用いた光電気化学電池。**

[0008]

(発明の英施の形態)以下に本発明について詳細に説明

粒子21と当該半導体微粒子21の間の空隙に電荷移動周30 し、前記感光图20を色菜22によって増感された半導体数 から漫遇した電解質23とから構成する。本発明は、感光 因の色素吸着半導体微粒子を本発明の含窒素複素環を有 する塩基性商分子化合物を含む液により処理し、電荷移 上記の構成で、電解質23は、電荷移動圏30に用いる材料 0、密光周20、電荷移動图30、対極導電層40の順に積層 と同じ成分からなる。また光虹変換素子に強度を付与す 本発明の光電変換案子は、図1に示すように、導電圏1 助層が溶脱塩を含む電解質層であることを特徴とする。 るため、導電图10側および/または対極導電圏40側に、 [1] 光粗変換案子

「対極」と呼ぶ。この光電変換案子を外部回路に接続し は、それそれ透明導電層10a、透明対極導電層40a、透明 て仕事をさせるようにしたものが光電気化学電池であ 対極導電層40および任意で設ける基板50からなる層を び任意で設ける基板50からなる層を「導電性支持体」 る。なお、図1中の専電層10、対極導電層40、基板50 基板50aであっても良い。

に渡され、さらに拡散により導電層10に到達する。この 電池においては、導電層10中の電子が外部回路で仕事を しながら対極導電層40および電荷移動層30を経て色素22 等の酸化体に戻り、色素22が再生する。感光層20は負極 として働く。それそれの間の境界(例えば導電圏10と感 荷移動周30と対極導電圏40との境界等)では、各層の構 成成分同士が相互に拡散混合していてもよい。以下各層 て、色素22により増感された半導体微粒子21を含む感光 周20に入射した光は色素22等を励起し、励起された色素 22等中の高エネルギーの電子が半導体徴粒子21の伝導帯 とき色素22等の分子は酸化体となっている。光電気化学 [0009]図1に示す本発明の光電変換案子におい 光層20との境界、膨光層20と電荷移動層30との境界、 について詳細に説明する。

保たれるような導電層を使用すれば、基板は必ずしも必 尊電性支持体は、(1)尊電图の単層、または(2)尊 **電層および基板の2層からなる。強度や密封性が十分に** [0010] (A) 導電性支持体 要でない。

[0011] (1) の場合、導電層として金属のように 電剤としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニ ウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性 金属酸化物 (インジウムースズ複合酸化物、酸化スズに フッ素をドープしたもの等)が挙げられる。導電圏の厚 【0012】(2)の場合、感光層側に導電剤を含む導 電間を有する基板を使用することができる。好ましい尊 **ト分な強度が得られ、かつ導電性があるものを用いる。** さは0.02~10~m程度が好ましい。

【0013】 導電性支持体は装面抵抗が低い程よい。好 好ましくは400/口以下である。表面抵抗の下限には特 ましい表面抵抗の範囲は1000/口以下であり、さらに に制限はないが、通常0.10/口程度である。

とを意味し、50%以上であるのが好ましく、70%以上が 実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であるこ は、尊電性支持体は実質的に透明であるのが好ましい。 【0014】 導電性支持体側から光を照射する場合に **時に好ましい。**

【0015】透明導電性支持体としては、ガラスまたは プラスチック等の透明基板の表面に導電性金属酸化物か らなる透明導電園を塗布または蒸着等により形成したも のが好ましい。なかでもフッ素をドーピングした二酸化 スズからなる導電圏を低コストのソーダ石灰フロートガ ラスでできた透明基板上に堆積した導電性ガラスが好ま

基板50を設けてもよい。以下本発明では、導電周10およ

Æ

オン (PSF) 、ポリエステルスルフォン (PES) 、ポリエ **専電性金属酸化物の塗布量はガラスまたはプラスチック** 【0016】透明導電性支持体の抵抗を下げる目的で金 ルミニウム、銅、鈕、金、白金、ニッケル等の金属が好 ましく、特にアルミニウムおよび紐が好ましい。金属リ ードは透明基板に蒸着、スパッタリング等で設置し、そ なる透明導電層を設けるのが好ましい。また透明導電層 を透明基板に設けた後、透明導電層上に金属リードを設 置するのも好ましい。金属リード設置による入射光量の 低下は好ましくは10%以内、より好ましくは1~5%と しい。また低コストでフレキシブルな光電変換素子また を設けたものを用いるのがよい。透明ポリマーフィルム (SPS)、ポリフェニレンスルフィド (PPS)、ポリカー ポネート (PC)、ポリアリレート (PAr)、ポリスルフ ーテルイミド (PEI)、環状ポリオレフィン、プロム化 属リードを用いるのが好ましい。金属リードの材質はア は太陽電池とするには、透明ポリマーフィルムに導電層 フタレート (PEN)、シンジオタクチックポリステレン フェノキシ等がある。十分な透明性を確保するために、 の上にフッ素をドープした酸化スズ、または1T0膜から ポリエチレンテレフタレート (PET) 、ポリエチレンナ の材料としては、テトラアセチルセルロース(TAC)、 の支持体 1m²当たり0.01~100gとするのが好ましい。

主として色素において起こり、半導体微粒子はこの電子 半導体徴粒子を含む感光層において、半導体徴粒子はい わゆる啓光体として作用し、光を吸収して電荷分離を行 い、電子と正孔を生ずる。色素増感された半導体微粒子 では、光吸収およびこれによる電子および正孔の発生は を受け取り、伝達する役割を担う。本発明で用いる半導 体は光励起下で伝導体電子がキャリアーとなり、アノー ド電流を与えるn型半導体であることが好ましい。 [0018] (1) 半導体微粒子 [0017] (8) 學光層

化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カ 10 ム、チタン酸パリウム、ニオブ酸カリウム等)等を使用 することかできる。また前記の下塗り層の半導体と同じ ン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。他の ペロブスカイト構造を有する化合物 (例えばチタン酸ス ン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハ ンまたはピスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレ 半導体徴粒子としては、シリコン、ゲルマニウムのよう な単体半導体、111-V系化合物半導体、金属のカルコゲ **ニド (例えば酸化物、硫化物、セレン化物等) 、または** トロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウ 【0019】好ましい金属のカルコゲニドとして、チタ フニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イ ットリウム、ランダン、パナジウム、ニオブ、またはタ ンタルの酸化物、ガドミウム、亜鉛、鉛、鉛、銀、アンチモ ものでも異なっていてもよいが、同じ方が好ましい。

ジウムのセレン化物、銅ーインジウムの硫化物等が挙げ ドミウム等のリン化物、ガリウムーヒ素または飼ーイン

tt, Si, TiO2, SnO2, Fe203, WO3, ZnO, Nb205, CdS, Z CuinS2またはCuinSe2であり、特に好ましくはTiO2また Sg. CuinSez等であり、より好ましくはTiOg、ZnO、Sn 02, Fe203, W03, Nb205, CdS, PbS, CdSe, InP, GaAs, nS, PbS, Bl2S3, CdSe, CdTe, GaP, InP, GaAs, Culn 【0020】本発明に用いる半導体の好ましい具体例 はNb205であり、最も好ましくはTiO2である。

【0021】本発明に用いる半導体は単結晶でも多結晶 製造コスト、原材料確保、エネルギーペイパックタイム 等の観点からは多結晶が好ましい。特に微粒子の半導体 でもよい。変換効率の観点からは単結晶が好ましいが、 が好ましい。

ーダーであるが、投影面積を円に換算したときの直径か 尊体徴粒子(二次粒子)の平均粒径は0.01~100μmが好 ら求めた一次粒子の平均粒径は5~200mであるのが好 [0022] 半導体徴粒子の粒径は一般に四~4回のオ ましく、8~100mがより好ましい。また分散液中の半

合してもよく、この場合小さい粒子の平均サイズは5四 【0023】粒径分布の異なる2種類以上の微粒子を混 以下であるのが好ましい。入射光を散乱させて光捕獲率 を向上させる目的で、粒径の大きな、例えば300m程度 の半導体粒子を混合してもよい。 またい。

ズ形悠制御」、まてりあ,第35巻,第9号,1012~1018 【0024】半導体微粒子の作製法としては、作花済夫 の「ゾルーゲル法の科学」アグネ承風社(1998年)、技 術情報協会の 「ゾルーゲル法による薄膜コーティング技 「新合成法ゲルーゾル法による単分散粒子の合成とサイ 頁 (1996年) に記載のゲルーゾル法が好ましい。またDe gussa社が開発した塩化物を酸水素塩中で高温加水分解 術」(1995年)等に記載のゾルーゲル法、杉本忠夫の

=

・アメリカン・セラミック・ソサエティー、第80巻、第 に記載の硫酸法および塩素法を用いることもできる。さ 12号, 3157~3171頁 (1997年) に記載の方法や、パーン 【0025】半導体徴粒子が酸化チタンの場合、上記ソ らにゾルーゲル社として、バーブらのジャーナル・オブ ル-ゲル法、ゲルーブル法、塩化物の酸水素塩中での高 「酸化チタン 物性と応用技術」技報室出版(1997年) サイドらのケミカル・マテリアルズ, 第10巻, 第9号, 温加水分解法はいずれも好ましいが、さらに消野学の により酸化物を作製する方法も好ましい。 2419~2425頁に記載の方法も好ましい。

して得られる。本発明の酸化チタンは、アナターゼ含率 り、いずれの型もとりうるし、しばしば両者の混合物と か高い方が好ましく、80%以上であることがさらに好 【0026】酸化チタンは主としてアナターゼ型とルチ ル型の2種類の結晶型があり、その製法や熱履歴によ

[0027](2) 半導体徴粒子周 半導体徴粒子を導電性支持体上に盛布するには、半導体 徴粒子の分散液またはコロイド溶液を導電性支持体上に 盛布する方法の他に、前述のゾルーグル法等を使用する こともできる。光電変換素子の昼産化、半導体微粒子液 の物性、場電性支持体の観過性等を考慮した場合、混式 の製膜方法が比較的有利である。認式の製膜方法として は、僅布法、即嗣法が代表的である。

【0028】半導体徴粒子の分散液を作製する方法としては、前述のゾルーグル法の他に、乳体ですり潰す方法、ミルを使って粉砕しなから分散する方法、あるいは半導体を合成する際に治験中で微粒子として折出させそのまま使用する方法等が挙げられる。

【0029】分散煤としては、水または各種の有機治療 (例えばメタノール、エタノール、インプロピルアルコ :i ール、ジクロロメタン、アセトン、アセトニトリル、群 設エチル等)が挙げられる。分散の際、必要に応じてポ リエチレングリコールのようなポリマー、界面活性剤、 酸、またはキレート剤等を分散助剤として用いてもよ い。ポリエチレングリコールの分子量を変えることで、 類がれにくい膜を形成したり、分散液の粘膜が関節可能 となるので、ポリエチレングリコールを認面することは

[0030] 盤布方法としては、アプリケーション系としてローラ法、ディップ法等、メータリング系としてエアーナイフ法、プレード法等、またアプリケーションとメータリングを同一部分にできるものとして、特公昭884589号に開示されているワイヤーバー法、米国特許2881/294号、同2761791号等に記載のスライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法等が対策しい。また汎用機としてスピン法やスプレー法も好ましい。選点印刷方法としては、凸版、オフセットおよびグラとアの3大印明法をはじめ、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等が算とい。これらの中から、微粘度やウェット厚きに応じて、好ましい製機方法を選択する。 10031] 半導体微粒子の周は単層に限らず、粒径の違った半導体微粒子の角は単層に良らず、粒径の違った半導体微粒子の分板液を多層進布したり、環想が

[0032]一般に半導体徴粒子層の厚さ(感光圏の厚さと同じ)が厚くなるほど単位投影面積当たりの担待色発量が増えるため、光の値線率が高くなるが、生成した電子の鉱砂距離が増すため電荷用結合によるロスも大きくなる。したかって、半導体微粒子圏の好ましい厚さは 11

異なる半導体微粒子(あるいは異なるパインダー、添加

剤)を含有する弦布图を多層盛布したりすることもでき

0.1~100μmである。太陽配他に用いる場合、半等体徴 粒子周の厚さは1~30μmが好ましく、2~25μmがより 好ましい。半等体徴粒子の支持体1m²当たり遮布屋は0.5~400gが好ましく、5~100gがより好ましい。

[0033]半時体徴粒子を尋尾性支持体上に盛布した 後で半導体徴粒子同士を電子的に接触させるとともに、 建展強度の向上や支持体との密着性を向上させるため に、加熱処理するのが好ましい。好ましい加熱温度の範 囲は40℃以上700℃未満であり、より好ましくは100℃以 上600℃以下である。また加熱時間は10分~10時間程度 である。ポリマーフィルムのように融点や軟化点の低い 支持体を用いる場合、高温処理は支持体の劣化を招くた め、好ましくない。またコストの観点からもできる限り 低温であるのが好ましい。低温化は、先に述べた5m以 下の小さい半導体微粒子の併用や鉱酸の存在下での加熱 処理等により可能となる。

【0034】加熱処理後半導体徴粒子の表面積を増大させたり、半導体徴粒子近傍の純度を高め、色素から半導体徴粒子への電子注入効率を高める目的で、倒えば四塩化チタン水溶液を用いた電気化学がツキ処理を行ってもよい。 【0035】半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように設固積の大ツキ処理を行ってもよい。このたができるように設固積の大きいものが好ましい。このため半導体徴粒子が口信以上であるのが好ましく、きらに100倍以上であるのが好ましく、この上限は特に削限はないが、通常1000倍度である。

[0036] (3) 色素

部光阁に使用する色素は金属組体色素、フタロシアニン系の色素またはメチン色素が好ましい。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ変換効率を上げるため、二個類以上の色素を混合することができる。また目的とする光쟁の波長域と強度分布に合わせるように、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

(0037)こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基 (Interlocking group)を有しているのが好ましい。好ましい結合基としては、COOI基、OID基、SOJI基、シアノ基、-P(0)(01)2基、-P(0)(01)2基、またはオキンム、ジオキンム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびα-ケトエノレートのような不伝導性を有するキレート化基が挙げられる。なかでもCOOII基、P(0)(01)2基、-OP(0)(01)2基が特に好ましい。これらの基はアルカリ金属等と塩を形成していてもよい。またポリメチン色素の場合、メチン類がスクアリリウム環を形成する場合のように酸性基を含有するなら、この部分を結合基としてもよい。

[0038]以下、慰光周に用いる好ましい色素を具体的に説明する。

【0039】(a) 金属錯体色素

(9)

14 FR 2001-167807(P2001-167807A)

色素が金属錯体色素である場合、金属原子はルテニウム Buであるのが好ましい。ルテニウム錯体色素としては、 例えば米国特許4927721号、同4684537号、同5084365 号、同5350844号、同5463057号、同9525440号、特開平7 -249790号、特表平10-504512号、M098/50393号等に記載の組体色素が挙げられる。

により扱されるのが好ましい。一般式(II)中、AjはC I、SCN、BgO、Br、I、CN、NCOおよびSeCNからなる群から遊ばれた配位子を扱し、pはの~2の整数であり、好ましくは2である。B-a、B-bおよびB-cはそれそれ始立

 $*(A_1)_{pBu(B-a)(B-b)(B-c)}$

【0040】さらに本発明で用いるルテニウム**鉗体**色素 は下記一般式 (11):

こ下記式8-1~8-8: [0041]

(63)

[0042] (たたし、Baは水素原子または置換基を設し、置換基としてはたとえば、ハログン原子、炭素原子数1~12の置換または無置換のアルキル基、炭素原子数7~12の置換または無置換のアラルキル基、あるいは炭素原子数6~12の置換または無置換のアラルキル基、カルボン酸基、リン酸基(これらの酸基は塩を形成していてもよい)が挙げられ、アルキル基およびアラルキル基のアルキル語のアルキル語のアルキル語のアルキル語のアルキル語のアルキル語の

同一でも異なっていても良い。 【0043】金属館体色素の好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。 【0044】

(£4)

9

PF .	H ₃ C Orl ₃ H ₃ C
HOOOO	R-15 H ₃ C CH ₃ H ₃ C CH ₃ CH ₃ C CH ₃ C CH ₃ CH ₃ C CH ₃ C CH ₃ CH ₃ C CH ₃
2 2 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	1 (= 1

(4F6)

本発明で好ましく用いられるメチン色素は、特屈平11 = **特開平11-214731号、欧州特許892411号** る。これらの色素の合成法については、エフ・エム・ハ -35836号、特隅平11-158395号、特隅平 ンズーシアニンダイズ・アンド・リレィティド・コンパ ウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Rel ーマー(F.M.Bager)始「ヘテロサイクリック・コンパウ ated Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サン 11-163378号、特開平11-214730号、 および同911841号の各明細曲に記載の色素であ 【0047】(b) メチン色素

ズ(John Miley & Sons)社ーニューヨーク、ロンドン、

- (Heterocyclic Compounds-Special topics in hetero ・カンパニー・インク(Elsevier Science Publishing C 独「ヘテロ棋サイクリック・コンパウンズースペッセル からら15員、ジョン ・ウィリー・アンド・サンズ(Jo In Wiley & Sons)社—ニューヨーク、ロンドン、197 7年刊、「ロッズ・ケミストリー・オブ・カーボン・コ 9 から422頁、エルセピア・サイエンス・パブリック ・トピックス・イン・複素 サイクリック・ケミストリ cyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482 ハペウンズ(Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)」 1964年刊、デー・エム・スターマー(D.K.Sturmer) 2nd.Ed.vol.IV,part B, 1977刊、第15章、第36

ompanyInc.)社刊、ニューヨーク、英国特許第1,077,611 号、Ukrainskii KhimicheskiiZhurnal,第40巻、第3 巻、227~234頁およびこれらの文献に引用された 号、253~258頁、Dyes and Pigments, 第21 女献になどに記載されている。

ル、七ブタノール、ペンジルアルコール等)、コトリル ロ 半導体微粒子に色素を吸着させるには、色素の溶液中に 資するか、色素の溶液を半導体微粒子图に盛布する方法 を用いることができる。前者の場合、浸漬法、ディップ 良く乾燥した半導体微粒子周を有する導電性支持体を浸 法、ローラ法、エアーナイフ法等が使用可能である。な カーテン法、スピン法、スプレー法等かあり、印刷方法 としては、凸版、オフセット、グラピア、スクリーン印 **闘等がある。溶媒は、色素の溶解性に応じて適宜選択で** 類 (アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシブ ロアオニトリル律)、コトロメタン、ハロゲン免政化水 (アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等) 、 炭化 特開平7-249790号に記載されているように加熱遺流して ド類 (N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタ リジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類 (酢 酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエ 行ってもよい。また後者の盛布方法としては、ワイヤー テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミ ミド毎) 、N-メナルピロリドン、1,D-ジメチルイミダン パー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、 素 (ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、 お浸漬法の場合、色素の吸着は窒温で行ってもよいし、 クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、 チル、炭酸エデレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類 **水素(ヘキサン、石油エーテル、ペンゼン、トルエン** きる。例えば、アルコール類(メタノール、エタノー [0048] (4) 半導体徴粒子への色素の吸着

子表面に水が吸着するのを避けるため、情報に戻さずに 👊 【0049】未吸着の色素の存在は素子性能の外乱にな るため、吸着後速やかに洗浄により除去するのが好まし 加熱処理を行うのが好ましい。加熱処理後、半導体徴粒 [0050] 色素の全使用量は、導電性支持体の単位表 **森の吸着量とすることにより、半導体における増感効果** が十分に得られる。これに対し、色素が少なすぎると増 こ付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる アルコール系治剤のような有機治媒で洗浄を行うのが好 ましい。また色素の吸着量を増大させるため、吸着的に 当たり0.01~ 1 mol であるのが好ましい。このような色 **竪効果が不十分となり、また色素が多すぎると、半導体** 10~80℃の間で柔早く色素を吸着させるのが好ましい。 面積(112)当たり0.01~100至の1か好ましい。また色 素の半導体徴粒子に対する吸着量は、半導体徴粒子 1g い。過式洗浄相を使い、アセトニトリル等の極性治剤、

9

【0051】会合のような色素岡士の相互作用を低減す る目的で、無色の化合物を半導体徴粒子に共吸着させて もよい。 共吸着させる疎水性化合物としてはカルポキシ ル基を有するステロイド化合物 (例えばケノデオキシコ 一ル数)等が挙げられる。また繋外線吸収剤を併用する こともできる。

[0052] (C) 塩基性高分子化合物による処理

(1) 含證素塩基性高分子化合物

本発明においては、上記の方法により作成された色素吸 君半等体周を、協基性高分子化合物を含む溶液で処理す ることにより、即放電圧を増加させることが出来る。本 発明で使用する高分子化合物は、一般式(1)で扱され

[0053] (化7]

 \widehat{z}

子数か1から4までのアルキル基を扱す。R1としては水 [0054]式(I)中、R1は水素原子または炭素原 柔原子またはメチル基が好ましい。

飽和環でもよく、窒素原子以外の原子を有していても良 【0055】2は合鋁素複素環を有する基を表す。2で **扱される基中の<u>毀</u>素原子を含む複素環は、不飽和環でも** い。不飽和複素環としては、例えばピリジン環、イミダ ゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾー **ル環などが挙げられる。飽知環としては、モルホリン**

ダゾール頃である。これらは、無置換であるほうが好ま も良い。これらの含窒素投業環は、高分子主紋と直接結 **脳、カムリジン脳、カイレジン脳なわが掛けのれる。好** ミダゾール頃とピリジン頃であり、最も好ましくはイミ しいが、メチル基等のアルキル基などで回換されていて 合しているのが好ましいが、アルキレン基、アルキレン オキシ基、一C00-基などの連結基を介して結合して ましい複素環は不飽和環であり、より好ましくくは、イ

等) やこれらの混合溶媒が挙げられる。

あり、さらに好ましくは50モル%以上、95モル%以 【0056】 Z を含有する様り返し単位の高分子化合物 中のモル銘成徳囲×は、5モル%以上100モル%以下 100%ではない。好ましい範囲は、20モル%以上で 下である。2を含有する機り返し単位は、異なる含鋁素 **複素環をそれぞれ合有する繰り返し単位をくみ合わせて** である。2の合題素複素環がピリジン環である場合は、 いてもよい。

返し単位を誘導するエチレン性不飽和基を有する化母物 【0057】Eはエチレン性不飽和基を含有する化合物 から誘導される繰り返し単位を扱す。圧で扱される繰り の好ましい例としては、アクリル酸またはαーアルキル 構成しても良い。

 $\widehat{\Xi}$

ルメタクリルアミド、Nーアクリルモルホリン、メチル ロ ニルメチルメタクリレート、5-ノボルネンー2-イン a ト、2,2-ジメチルプチルアクリレート、3-メトキ 11 2ートリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオ クリル酸 (例えばメタクリル酸など) 類から誘導され るエステル類もしくはアミド類(例えば、N-Iso-ド、Nーtープチルアクリルアミド、N, Nージメチル アクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、アクリ **ルホン酸、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニ ウムクロリド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリル** アクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシエチル -メトキシエトキシエチルアクリレート、2 - (エトキ リレート、isoーブチルメタクリレート、tーブチル レート、2ーインポルニルメタクリレート、2ーノポル プロピルアクリルアミド、N-n-ブチルアクリルアミ ルアミド、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンス アクリレート、ロープロピルアクリレート、iso-ブ ロビルアクリレート、2ーヒドロキシブロビルアクリレ ト、セーブチルアクリレート、セーベンチルアクリレー ト、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエ チルアクリレート、2 - メトキシエトキシエチルアクリ リレート、3ーペンチルアクリレート、オクタフルオロ ペンチルアクリレート、ローヘキシルアクリレート、シ ロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメ ヒドロキシブロピルメタクリレート、ロープチルメタク トキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタ クリレート、ペンジルメタクリレート、ヘキサデカフル オロデシルメタクリレート、ローオクタデシルメタクリ アミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロー シブチルアクリレート、エチルカルビトールアクリレー ト、フェノキシエチルアクリレート、ローベンチルアク **クロヘキシルアクリレート、シクロベンチルアクリレー** オクタデシルアクリレート、メチルメタクリレート、2 タクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、2ー メタクリレート、 t ーペンチルメタクリレート、2 ーメ ト、セチルアクリレート、ベンジルアクリレート、ロー ート、2ーメチルー2ーニトロプロピルアクリレート、 シカルポニルオキシ) エチルメタクリレート、2,2, nーブチルアクリレート、i s o ーブチルアクリレー レート、2、2,2ートリフルオロエチルアクリレー

レン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、N-フェ :使用しても良い。これら以外のエチレン性不飽和基を ートなど), アクリル酸またはα-アルキルアクリル酸 (アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸など), ピニ ルエステル類 (例えば、酢酸ヒニルなど) ,マレイン酸 またはフマル酸から誘導されるエステル類(マレイン酸 **ハ), トレイン殻、フトル殻、ロースチワンスラボン殻** のナトリウム塩、アクリロニトリル、メタクリロニトリ N-ピニルホルムアミド、N-ピニルーN-メチルホル メチルアセトアミド、ピニルスルホン酸、ピニルスルホ ン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタク えば、メチルビニルエーテルなど),エチレン、プロビ れらのエチレン性不飽和基を有する化合物は組み合わせ **育する化合物はリサーチディスクロージャーN o 1 9 5** チルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレ ル、ジエン類(倒えば、ブタジエン、シクロベンタジエ ムアミド、Nーピニルアセトアミド、NーピニルーNー ピニリデンクロライド、ピニルアルキルエーテル類(例 **コルマレイミド、ピニルパロリドン等が挙げられる。** こ ローメチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、 5 (1980年7月) に記載されているものを使用すること ン、イソブレンなど),芳香族ピニル化合物(例えば、 スチレン、ロークロロスチレン、tーブチルスチレン、 **リルスルホン酸ナトリウム、ピニリデンフルオライド、** ジメチル,マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチルな - (4ーメトキシメチルフェニル) エチレンなど) が出来る。

【0058】これらのエチレン性不飽和基を有する化合物か合盤素高分子に占めるモル組成範囲yは0モル%以上35モル%以下であり、好ましくは0モル%以上80モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以上50モル%以下である。

[0059] これら窒素含有高分子化合物の重量平均分子量は、1000~100万が好ましく、更に好ましく

は、2000~10万である。 【0060】以下に本発明に用いられる窒素含有高分子 化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれらに履 定されるものではない。

[0061] [Æ8]

メチルメタクリレート、3ーメチルー2・ノポルニルメ

1.2
$$(GH_2 - GH) \times (GH_2 - GH) \times (Y_1 = 70/30)$$
1.2 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - GH) \times (Y_1 = 50/30)$
1.3 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - GH) \times (Y_1 = 50/30)$
1.4 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.5 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.6 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.7 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.6 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.7 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.8 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - G^{1/3} - G^{1/3})$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH_2 - GH) \times (GH_2 - GH)$
1.9 $(GH_2 - GH) \times (GH)$
1.9 $(GH_2 - GH)$
1.0 $(GH_2 - GH)$
1.0 $(GH_2 - GH)$
1.0 $(GH_2 - GH)$
1.0 $(GH_2 - GH)$
1.0

1.8
$$+(cH_{4}-cH)_{X} + (cH_{4}-c^{1})_{Y} - (cH_{4}-c^{1})_{Y} - (cH_{4}-c^{1})_{Y} - (cH_{4}-c^{1})_{Y} - (cH_{4}-c^{1})_{Y} - (cH_{4}-cH)_{Y} - (cH)_{Y} - (cH)_{Y}$$

* [429]

[0062]

1-10
$$-(cH_1 - CH) \times (cH_2 - CH) \xrightarrow{V}$$
 $\times V_Y = 40/60$

[(610]

[0064]

(0065)

$$-\left(CH_{2} - \frac{\dot{c}}{\lambda} + \left(CH_{2} - \frac{\dot{c}}{\lambda} + \frac{\dot{c}$$

1-22

1-24
$$(CH_2 - CH) \times (CH_2 - C + \frac{CH_3}{2} + \frac{CH_3}{2}$$

$$\frac{CH_3}{+CH_2-CH_2-N}$$

1-27

【0066】本発明の高分子化合物は、大洋盛行、木下 ** ル2,2' ~アゾビス (2-メチルプロビオネート), アゾピス (2, 4ージメチルバレロニトリル), ジメチョージメチルスルホキシド、エチレンカーポネート、ジメチ ことができるが、特に加熱によってレジカル田合させる に記載された一般的な商分子田合法であるラジカル田合 によって合成することができる。本発明の高分子化合物 は、光、電子線、または電気化学的にラジカル田合する ことが好ましい。本発明の高分子化合物が過熱により形 成される場合に好ましく使用される肌合開始剤は、例え 行: 隣座皿合反応館 I ラジカル町合(1)(化学同人) 雅悦共者:高分子合成の実敷法(化学周人)や大津隆 ば2-2' -アゾピスイソブチロニトリル、2-2'

系開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキ シド、セーブチルパーオクトエートなどの過酸化物系開 ジメチル2ー2' ーアゾピスイソブチレートなどのアゾ

[0067] (2) 塩基性高分子化合物溶液による処理 本発明で、色素吸着電極を処理する際の器素含有高分子 の溶液は、高分子化合物を溶解し得る任意の溶媒を用い て関盤することができるが、好ましくは非プロトン性治 媒であり、アセロニトリル、メトキシアセトニトリル、 始相称である。

30

ルカーボネート、ソープチロラクトン等の溶媒を挙げる で、 $10当量/m^3以上、<math>10^3当量/m^3$ 以下、好まし ことができる。溶液の濃度は含窒素複素項の当量換算 くは100当量/m³以上、500当量/m³以下であ

下、好ましくは、40℃~70℃で行う。処理時間は5 [0068] 色素電極の処理は、20℃以上80℃以 分~5時間、好ましくは30分~3時間である。

電極、すなわち半導体微粒子に吸着していることが好ま 10 [0069]本発明の塩基性商分子化合物は、色素吸着 しい。吸着量は特に制限はないが、色素吸着量の10%

以下(質量比)であることが好ましい。 [0070] (3) 架積処理

ソシアネート、などが挙げられる。好ましくは、ハログ 更に2官能以上の求配子性架構剤を含む溶液で処理する ことにより、色素電極表面に吸着もしくは付着した合窒 素商分子を部分的に架構させることもできる。このよう ン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、またはスルホン ル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イ 酸エステルであり、より好ましくは、ハロゲン化アルキ 本発明においては、上記により処理された色素電極を、 な求配子性架構剤としては、例えばハロゲン化アルキ ル、ハロゲン化アラルキルである。

れるが、好ましくは、ヨウ化アルキル(アラルキル)で [0072] スルホン酸エステルとしては、メタンスル ホン酸エステル、トリフルオロメタンスルホン酸エステ 【0071】ハロゲン化アルキル (アラルキル) として は、ヨウ化アルキル(アラルキル)、臭化アルキル(ア ルホン酸エステルなどのアリールスルホン酸エステルな ラルキル)、塩化アルキル(アラルキル)などが挙げら ルなどのアルキルスルホン酸エステル、ロートルエンス あり、特にアルキレン(アラルキレン)が好ましい。 ソケ掛げられる。

【0073】これら求電子性架構剤の窒素原子との反応 2以上5以下である。更に好ましくは2以上4以下であ 可能な部位の数は2以上10以下であり、好ましくは、 る。以下に求電子性架構剤の好ましい具体例を示すが、 本発明はこれらに限定されるものではない。

[0074] [Æ13]

25

9

5

E C

59

2.7

2.2

[0075] (ft 14)

(16)

2.14

2.17

.

0F3502-0-(~0)-5020F3

[0076]

(化15)

6号、特開平8-259543号、電気化学第65巻1 1号923頁(1997年)、EP-71828号、 2-18 2.19

2.2

នុ

電荷移動層は色素の酸化体に電子を補充する機能を有す る層である。本発明で用いられる電荷移動層は、比較的

のような溶脱塩としては、例えば、W095/1845 低温で液体状態を保つ溶融塩を含む電解質からなる。こ 9 = 0

J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 10, 3099(1996), In org. Chem. 1996,35,1168-1178に記載されているアリジ ニウム塩、イミダブリウム塩、トリアゾニウム塩など既 【0078】これらの溶脳塩のうち、好ましいものは2 知の溶脱塩を用いることが出来る。

くは150℃以下で溶融状態となるものである。60℃ 以下の室温に近い温度で溶陶状態となるものを室温溶阻 00℃以下で溶魁状態となるものであり、さらに好まし 塩と呼ぶこともあり、常温作動条件での効率を高める上

【0079】好ましく用いることのできる溶融塩として は、下記一般式 (Y-a)、 (Y-b) 及び (Y-c) のいずれ かにより表されるものが挙げられる。 で好ましい。

[0800] [46 16]

2

[0081]一般式(I'-a)中、QyIは器素原子と共に5又は6両環の芳香族カチオンを形成しうる原子団を表す。QyIは炭素原子、水素原子、窒素原子、酸素原子及び硫均原子からなる群から遊ばれる1億以上の原子により構成されるのが好ましい。

[0082] Gy により形成される5 昇環は、オキサソール環、チアゾール環、イミダソール環、ピラゾール環、インオキサジール環、インオキサジール環、チアジアリール環、オキサジアソール環であるのが採まし、、オキサゾール環、チアゾール環であるのが採まし、、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのがより好ましく、オキサゾール環又はイミダゾール環であるのが特に分ました。 Gy リルニアジン環、ピリジン環、ピリジン環であるのが採ましく、ピリジン環であるのがましい。 Gy によりがジン環であるのが採ました。 によりがジン環であるのが採ました。 によりがジン環であるのがました。 によりがジーはであるのがました。

[0083] - 般式 (1-b) 中、 Ayiは超素原子又はリン原子を表す。 - 般式 (1-b) 及び (1-c) 中のB yi ~ byiは超素のアルキルは (f)ましくは炭素原子として (1-b) 及び (1-c) 中のB yi ~ byiは対象のアルキルは (f)ましくは炭素原子数1 ~ 24、直数状であっても分様状であっても、また環式であってもよく、例えばメチル 基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ペンチル 基、ヘキシル基、オクチル基、2・エチルへキシル基、テクル基、テラテシル基、シクロペキシル 基、シクロペンチル基、オクチデンル基、テトラデシル基、シクロペキンル 基、シクロペンチル基等)、或いは函数又は無回数のアルケール基(f)ましくは炭素原子数2~24、直数状でありてもよく、例えばビニル基、アリル 基等)を表し、より済ましくは炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルキル基又は炭素原子数2~18のアルテル基であり、特に対象にくは炭素原子数2~18のアルテル基であり、特に対象にくは炭素原子数2~18のアルキル基スは炭素原子数2~18のアルチル基本である。

YB-3 X=N(SO2CF3)2

Y6-2 X=8F

Y6-1 X=1

3

ホール路、ベンセンスルホール路等)、アシルオキシ祖 (アセトキシ苗、ベンゾイルオキシ部等)、スルホール コキシ苗(メケンスルホールオキシ部、トルエンスルホ ールオキシ結等)、ホスホール路(ジェチルホスホール 起等)、アミド路(アセチルアミノ路、ベンゾイルアミ ノ路等)、カルバモイル路(N.ド・ジメチルカルバモイル 路等)、アルバモイル路(N.ド・ジメチルカルバモイル は、カンプロビル路、シクロプロビル路、プロビル 路、インプロビル路、シクロプロビル路、プリール路(フェール路、トルイル路等)、被無理路(ビリン市は(ファル路)、アリール路(フリール路)、アリール路(フェール路、トルイル路等)、後無理路(ビリジル路、イミグゾリル路、フラール結等)、アルケール路(ビード

[0085] - 般式 (Y-a)、 (Y-b) 又は (Y-c) により表される化合物は、4y1又はby1~By6を介して多量体を形成してもよい。
[0086] これらの溶脂塩は、単独で使用しても、2億以上混合して使用してもよく、また、ヨウ素アニオンを他のアニオンで図き換えた溶脂塩と併用することもできる。ヨウ素アニオンと図を換えるアニオンとしては、ハロゲン化物イオン (G1、Br・等)、NSC、Bf4、Pf5、C104、(G7502)2が、(G7502)2が、(G7502)2が、(G7502)2が、G7503、G7503、C7500、Phdb、(G7502)2が、2はBf4であるのおより好ましい。また、Liltを他のヨウ素塩を添加することもでい。また、Liltを他のヨウ素塩を添加することもで

[0087]上記洛磨塩は、治媒を用いない方が好ましいが、役述する治媒を添加しても構わない。この場合、いか、役述する治媒を添加しても構わない。この場合、治路塩の合有量は低解質組成的全体に対して50質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、10質量%以上であるのが好ましい。また、塩のうち、10質量%以上が当つ素塩であることが好ましく、50%以上であることがさらびましい。

[0088] 電解質組成物にヨウ素を添加するのが好ましく、この場合、ヨウ素の含有量は、電解質組成物全体に対して0.1~20質量%であるのが存ましく、0.2~5質量%であるのがより好ましい。

【0089】以下に、本発明において好ましく用いられる発展はの具体例を挙げるが、これらに限定されるわけではない。

[0000]

11万名、ペンソイル基等)、スルホニル基(メタンスル

(13)

33

Y7-1 Xel Y7-2 XEBF₄ Y7-3 XeW(SO₂CF₃₎₂ Y7-4 XeBr Y8-1 X=1 Y8-2 X=8F4 Y8-3 X=N(SO₂CF₃)₂

3

8

Y9-1 Xe! Y9-2 XeBF₄ Y9-3 XeN(SO₂CF₃₎₂

Y10-1 X=1 Y10-2 X=BF₄ Y10-3 X=N(SO₂CF₃₎₂

(CH2CH2O)2CH3

3

(CH2CH2O)2CH3

310)

Y11-1 X=1 Y11-2 X=BF₄ Y11-3 X=N(SO₂CF₃₎₂

-CH20CH2CH20CH3

(CH2CH2O)2CH3 CH2CH2O)3CH3

(X12)

18 [作19]

CH2(0420)3CH3

Y12-1 XaI Y12-2 XaBF4 Y12-3 XaN(SO₂CF₃)2

[0092]

Y25-3 X=N(SO2CF3) Y28-3 X=N(SO2CF3)2 (CH2CH2O)20CH2CH3 Y27-3 X=N(SO2CF3)2 YZS-2 X=BF4 Y28-1 X=I Y28-2 X=8F4 X- Y27-1 X=1 Y27-2 X=BF4 X- Y25-1 X=1 CH2CH2O)2CH2CH3 (22) - C.H.(n) CH3CH2(OCH2CH2)3 41 (Y25) (Y26) (Y27) (Y28)

Y18-1 X=1 Y18-2 X=8F4 Y18-3 X=N(SO₂CF₃₎₂

CH3-N+ (CH2CH2O)CH3 X-

318

CHOH?

(420)

Y18-3 X=N(SO2CF3)2

Y18-2 X-8F. Y19-4 X=PF

CH3CH2-N-CH2(n)

(418)

Y18-1 X=1

(21)

Y20-1 X=I Y20-2 X=BF₄ Y20-3 X=N(SO₂CF₃) Y24-1 X=I Y24-2 X=BF₄ Y24-3 X=N(SO₂CF₃)₂ Y23-1 X=I Y23-2 X=BF4 Y23-3 X=N(SO₂CF₃₎₂ Y22-3 X=N(SO2CF3)2 Y22-1 Xel Y22-2 X=8F4 Y21-1 X=1 сң,(осң,сн,,, — , — (сң,сң,о),сн, (CH2CH2O)2CH3 х (снсно)сн (1)C3H, -N - CH2CH3 CH3CH2-N-CH3CH3O~ CHO. CH2CH3 (Y24) (Y21) (Y22) (Y23)

Y28-2 X=8F4 Y28-3 X=N(SO2CF3)2

" (fb 2 2)

[0095]

Y28-1 X=1

[0094]

[0096]

用することもできる。ポリマー添加によりゲル化させる 10 :t., 1996, 885, J. Chm. Soc., Chem. Commun., 1997, ч [0097] 本発明では、電解質はポリマー添加、オイ ルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む国合、ポリマ 一の架構反応等の手法によりゲル化(固体化)させて使 R.MacCallumとC.A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIEDS を好ましく使用することができる。オイルゲル化剤添加 によりゲル化させる場合はJ. Chem Soc. Japan, Ind. C hem.Soc., 46779(1943), J. Am. Chem. Soc., 111,5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, An gew. Chem. Int. Ed. Engl., 35,1949(1996), Chem. Le 場合は、"Polymer Electrolyte Reviews-1および2"(J. が、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ピニリデン が、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する CIENCE)に記載された化合物を使用することができる 545に記載されている化合物を使用することができる 化合物である。

[0098] ガル電解買を多官能モノマー類の重合によって形成する場合、多官能モノマー類、重合開始剤、電解質、治媒から治療を調製し、キャスト法、塗布法、浸荷法、資浸法、合浸法などの方法により色素を担持した電極上にゾル状の電解質層を形成し、その後ラジガル重合することによってゲル化させる方法が好ましい。多官能性モノマーはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物で ニ

(734)

(734)

(734)

(734)

(734)

(735)

(737)

(737)

(737)

(738)

(738)

(738)

(738)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(739)

(7

Y36-1 X=1 Y36-2 X=N(SO2CF3)2 Y36-3 X=8F4 あることが好ましく、例えばジヒニルベンゼン、エチレ ングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジ ジエチレングリコールジアクリレート、ジェチレングリ コールジメタクリレート、トリエチレングリコールジア ロールプロパントリアクリレートが好ましい例として拳 アクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、 ト、ベンタエリスリトールトリアグリレート、トリメチ げられる。ゲル電解質を構成するモノマー類はこの他に 単官能モノマーを含んでいてもよく、アクリル酸または αーアルキルアクリル酸 (例えばメタクリル酸など) 類 アクリルアミドブロビルトリメチルアンモニウムクロラ イド、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレ キシルアクリレートなど)、ピニルエステル類(例えば **幹酸ビニル)、マレイン酸またはフマル酸から誘導され** るエステル類 (例えばマレイン酸ジメチル、マレイン酸 ジブチル、フマル酸ジエチルなど)、マレイン酸、フマ ル酸、ロースチレンスルホン酸のナトリウム塩、アクリ ロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類 (例えばブ クリレート、トリエチレングリコールジメタクリレー から誘導されるエステル類もしくはアミド類(例えば、 2-アクリルアミド-2-メチルプロバンスルホン酸、 ート、ローブロビルアクリレート、 ローブチルアクリ レート、 2ーメトキシエチルアクリレート、シクロヘ N-iso-プロピルアクリルアミド、アクリルアミド、

7ジエン、シクロスンタジエン、インブレン)、 芳香族 クロライド、ピニルアルキルエーテル類 (例えばメチル ン、イングテン、Nーフェニルマレイミド毎を好ましく 1るピニル化合物、4級アンモニウム塩を有するピニル ン散ナトリウム、ピニリデンフルオライド、ピニリデン 使用することができる。モノマー全量に占める多官能性 モノマーの好ましい田母組成範囲は0.5灯量以以上70買量 【以下であることが好ましく、さらに好ましくは1.0質量 **信合物、Nーピニルホルムアミド、Nーピニルーン** チルホルムアミド、 ピニルスルホン酸、ピニルスルホ スチレンスルホン酸ナトリウム)、 合題素複素環を有 ピニル化合物 (例えばスチレン、ロークロルスチレン、 ピニルエーテル)、エチレン、プロピレン、1ープテ

である。また、ポリマーの架積反応により電解質をゲル で、加熱、光、電子線、また電気化学的にラジカル組合 することかできる。ゲル電解質に占めるモノマー類の質 化させる場合、架構可能な反応性基を含有するポリマー および架積剤を併用することが超ましい。この場合、好 **頃、アベッシン頃など)であり、好ましい架積剤は、鰡** えば、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、ス ルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシア アリジン頃、イミダゾール頃、チアゾール頃、オキサゾ **累原子に対して水電子反応可能な2官能以上の試薬(例** 最組成範囲は0.5質量X以上70質量X以下であることが好 ましく、さらに好ましくは1.0質量%以上50質量%以下 ましい架構可能な反応性基は、含置素複素項(例えば、 **一万度、トリアゾー万度、モルホリン段、アベリジン**

好ましい。

もよい。対極等電面に用いる導電材としては、金寅(例 対極は、光和変換素子を光和気化学電池としたとき、正 個として作用するものである。 対極は前記の導電性支持 体と回接に、夢色性材料からなる対極導動圏の単層構造 でもよいし、対極導電圏と支持基板から構成されていて 化物 (インジウムースズ複合酸化物、酸化スズにフッ素 ロジウム、インジウム等)、炭素、または導電性金属酸 金、鈕、鈤、アルミニウム、マグネシウムを対極周とし て好ましく使用することができる。対極の好ましい支持 えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、 をドープしたもの等)が挙げられる。この中でも自金、

の範囲である。対極層の表面抵抗は低い程よい。好まし **い表面抵抗の範囲としては800/口以下であり、さらに** しくは 5 4m以下であり、からに好ましくは 5 m~3 4m **好ましくは200/ロ以下である。**

和方から光を照射してよいので、癌光層に光が到達する [0102] 導電性支持体と対極のいずれか一方または **ためには、導電性支持体と対極の少なくとも一方が実質** 尊配性支持体を透明にして、光を導配性支持体倒から入 射させるのが好ましい。この場合対極は光を反射する性 質を有するのが好ましい。このような対極としては、金 **属または導電性の酸化物を蒸着したガラスまたはプラス** 的に過明であれば良い。発電効率の向上の観点からは、 チック、あるいは金属薄膜を使用できる。

する基板の導電图倒を貼り付ければよい。また、導電性 析、メッキまたは蒸磬(PVD、CVD)するか、導電層を有 友持体の場合と同様に、特に対極が透明の場合には、対 **極の抵抗を下げる目的で金属リードを用いるのが好まし** 金属リード股配による入射光量の低下等は導電性支持体 い。なお、好ましい金属リードの材質および散団方法、 [0103] 対極は、正孔輸送阻上に直接導電材を盛 の場合と同じである。

[0104](F)その他の周

ホッパー法やエクストルージョン法が適している。これ 良い。このような機能性層を多層に形成する場合、同時 多層盛布法や逐次盛布法を利用できるが、生産性の観点 は、生産性および強膜の均一性を考えた場合、スライド らの機能性周の形成には、その材質に応じて蒸剤法や貼 **駐陸として作用する専電性支持体および対極の一方また** は両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けても からは同時多層盛布法が好ましい。同時多層盛布法で り付け法等を用いることができる。

[0105] (2) 光磁気化学电池

性支持体および対極にリードを介して接続される外部回 本発明の光虹気化学電池は、上記光電変換素子に外部回 **奇で仕却をさせるようにしたものである。光電気化学電** 尚は構成物の劣化や内容物の揮散を防止するために、関 面をポリマーや接着剤等で密封するのが好ましい。導電 路自体は公知のもので良い。本発明の光電変換素子を光 **電池やいわゆる太陽電池に適用する場合、そのセル内部** の構造は基本的に上述した光電変換素子の構造と同じで ある。本発明の光電変換案子を太陽電池に適用する場合 は、従来の太陽電池モジュールと基本的には同様のモジ - 一ル精造をとりうる。

[0106]

|更施例| 以下、本発明の効果を実施例によって具体的 一説明する。

oc.80巻, p3157の幼女に記載の製造方法に従 C. J. Barbe 50J. Am. Ceramic

い。対極専電阻が金質製である場合は、その厚さは好ま 11

の厚さは特に倒阻されないが、3四~10~10~10分分まし

上記の導電剤を監布または蒸鉛して用いる。対極導電層

基板の例は、ガラスまたはプラスチックであり、これに

(38)

14 B3 2001-167807 (P2001-167807A)

イズは約10回であった。この分散物に二酸化チタンに ハ、チタン原料にチタニウムテトライソプロポキシドを に設定して二酸化チタン遺度 1.1質量%の二酸化チタン 分散物を合成した。仰られた二酸化チタン粒子の平均サ 0,000、和光純薬製)を添加し、混合して盛布液を 用い、オートクレーブ中での国合反応の温度を230℃ 対し30質量%のポリエチレングリコール(分子量2

[0108] 2. 色柔を吸着したスペーサー周付二酸化

硝子製、面積低抗は約100/□)の導電面倒に、上記 2ープロパノール溶液に窒温で16時間没漬して色素を 吸着させた後、アセトニトリルで洗浄し、暗所にて乾燥 1.0cm×2cmの大きさの、フッ素をドープしたニ 敬化スズをコーティングした透明導電性ガラス(日本板 レードで B O LIMの厚みで盤布し、3 O分通風乾燥した 7. 2 μmであった。次いで、焼成済みの電極を本文中 後、電気炉(ヤマト科学製マッフル炉!p-32)でも 1. で腐製した二酸化チタン分散物盛布液をドクタープ のR-1で示される色素の3×10-1モル/m³遺度の 50℃にて30分間焼成した。二酸化チタンの模厚は チタン電極の作製

上記2で作成した電極を、表 - 1記載の本発明になる含 **毀菜高分子化合物のアセトニトリル溶液に没漬し、60** * [0109] 3. 色素を吸むした二酸化チタン配極の Cで30分間放因した。次いでアセトニトリルで洗浄した 後、窒素気流中で乾燥した。

トし、成圧下で1時間50℃に加熱し、低極個孔中に低 上述のようにして作成した電極の電極面に、本文記載の 3g及びヨウ素の0、02gから成る虹解虹5μ1を商 帝慰塩気解質(VB-1)0.8g、(Y7-2)0. [0110] 4. 電解液の注入

転極と田ねあわせた。その際リード取り出しのための寸 法分だけ位因をずらして田わ合わせた。次いで二つの基 板の周辺部を熱阻解型の接着剤で封止し、光配気化学電 上記の電極と同じ大きさのガラスに白金をスパッターし た対極基板を白金側が向き合うように上記の酸化チタン [0111] 5. 光磁気化学転過の作成

\$24,7/4	容跟来避免	於強強度(N原子当為/m²) 信念	E
1	1-16	100	* XX
7	1-18	20	
3	п	100	
4	"	200	"
9	"	300	
6	81-1	100	,
4	1-28	100	,
5	1-29	001	"
9	1-1	100	,
7	1-3	100	,
8	166A444-1	100	HARRI
9	ポリー4ービニルビリシン 100	100	
0 1	り車	0.0	,

光電気化学電池の両極に導線でコンタクトをとり、両電 メジャーユニット238型)の接続した。光電気化学電 500Wのキセノンシング(ウツオ紀奴)に太陽光シミ **函の電気応答を電流電圧測定装置(ケースレー製ソース** cm²に開整された模擬太陽光を発生させた。作製した 1. 5)を複ねし、電池への入射光強度が100mW/ **ュレーション用補正フィルター (Oriel社製AM** 【0113】9.光电室模効率の過定

治は恒温ホルダーにセットして、温度を30℃に保ちつ し、電流一電圧特性を選定した。これにより求められた c)、形状因子(FF)、安良効率(n)を一括して扱ー2に 光電気化学電池の開放電圧(Noc)、短格電流密度(Js つ、上記の光淑の照射光を電池の透明電極側から入射

【0099】上述のモノマーは、田合開始剤の存在下 %以上50質量%以下である。

ネートなど) である。

Oppm以下、特に100ppm以下であることがより [0100] 電荷移動層はその水分の含量が10,00 0 p p m 以下であることが好ましく、さらには2,00

(0101) (6) 対極

[0107] [史施例1]

1. 二酸化チタン粒子含有盛布液の作製

解液を設遇させた。

治を行た(図1の様成分歴)。

{0114}

[0112]

記載した。

(表2)

(21)

23

5.2 5.0 3.3 3 0.66 4.5 0.63 4.0 0.64 0.53 3.2 0.66 4.9 0.65 4.6 0.63 4.5 0.85 0.58 0.84 0.88 0.65 0.71 0.73 0.75 0.88 99.0 0.71 0.63 0.61 3 (mA/cm) 11.2 11.0 11.0 9. 6 10.2 10.9 11.0 10.1 11.4 ° サンブル 380

公色の ナーブチルアリジン、 ポリー4 ー ヒニルアリジン ロ 【0115】上記英施例の結果から、本発明による電極 **処理を施した電池は、無処理の電池に対して、開放電圧** で処理された電池比較例の電池に対しても、本発明にな る電池は開放電圧が高く、高い光変換効率が得られるこ が増加し、高い光変換率が得られることが判る。また、

[0116] [奥施例2] 奥施例1に従い、色素吸物電 陸を腐毀した後、実施例1の表-1記載のサンブル1と 同様してに、化合物1-17のアセトニトリル溶液で処

た。次いでこの電池を60℃で1ヶ月間放图した後、再 *-3記載の架構剤の1質量%溶液に浸し、60℃で4時 を、実施例 1 に記載と同様の方法で光電気化学電池を組 み立て、実施例1記載の方法により、電池性能を測定し 関加熱した。最後に脱水アセトニトリルで洗浄した後、 乾燥窒柔気流中で乾燥させた。この処理済み色素電極 び電池性能を測定することで、性能の安定性を闘べた。 得られた結果を表-3にまとめて示す。

17.	医	UMONOMOTH.	PHONOROOF. NUOSSOON	1ヶ月後の財政	一ヶ月後の転換
郡		(3)	8	(人)	20 Mag
11	2-6	0.70	5. 3	0.70	5. 2
12	2-7	0. 72	5. 1	0.72	5. 1
13	2-14	0.71	5. 1	0. 70	5. 2
14	2-16	0.70	4. 9	0. 71	5. 0
15	2-17	0.73	4. 9	0.72	5.0
16	無し (成の730218 0.71	0.71	5. 2	0.69	4.9
HARRIN	(40				
1.7	無し (tーブチル 0. 63	0.63	4. 1	0. 52	3.0
HAREN	にリジン方面				

(0118) 数-3に示されるように、本<u>発明により含</u> 緊束技業項を含む高分子溶液で色素電極を処理した後に **見に、架構剤を含む液で処理することにより、開放電圧** 七変換効率が高くなり、さらに、加熱状態で故匿されて もこの高い性能が維持されることが判る。これに対して

(発明の効果] 本発明によって、エネルギー変換効率に 憂れた色素増感光電変換素子および光電気化学電池が得 (0119)

【図1】実施例で作成した本発明になる光電気化学電池 の構成を示す断面図である。 【図面の簡単な説明】

> 公知のもープチルビリジンで処理して得た電池は、初期 には高い閉放電圧と変換率が得られるものの、その効果

は加熱放置により失われた。

[符号の説明]

30···電荷移動图 40・・・対極導電層 50・・・基板 [図1] 10 D 50, 504

53

21···半導体微粒子 10a···透明導電層 20 · · · · 慰光層

22···色素

23 · · · 電解質

(88)

54

40a···透明对極導電層

50a···透明基板

[表3]

[0117]

埋した電極を、アセトニトリルで、軽く洗浄した後、3*